Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 15, No. 4, Oct- Nov 2019, p. 497-506

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 15، شماره 4، مهر- آبان 1398، ص. 506-497

ارزیابی پارامترهای شیمیایی لازم برای اصالت‌سنجی آبلیمو ترش تجاری

زهرا علائی روزبهانی*

تاریخ دریافت: 1396/02/26
تاریخ پذیرش: 1396/10/20

چکیده

امروزه یکی از اصلی‌ترین مشکلات در تولید و بازارمصرف آب لیمو کشورشناسایی تقلبات در این فرآورده است. هدف از این تحقیق بررسی پارامترهای شیمیایی لازم برای شناسایی تقلبات در این صنعت است .بدین منظور در این تحقیق پارامترهای تعریف شده در استاندارد تدوین شده در سال 2016 توسط انجمن آبمیوه و نکتار اتحادیه اروپا برای اصالت‌سنجی آب لیموترش انتخاب شد و برروی 10 نمونه تجاری و 3 نمونه طبیعی این پارامترها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهدکه وزن مخصوص نمونه‌هادر محدوده1/040-1/030 می‌باشد و اسیدیته نمونه‌ها بین67/6-55 (گرم بر لیتر) متغیر است. قند گلوگز برای نمونه‌ها بین 1/48-12/7 (گرم بر لیتر) در حالی که مقدار فروکتوز 9/81-0/13 (گرم بر لیتر) می‌باشد و بیشترین مقدار مواد معدنی مربوط به پتاسیم1350- 10 (میلی‌گرم بر لیتر) و پس از آن سدیم ،کلسیم، فسفر و منیزیم می‌باشد که مقدار آنها به‌ترتیب 907-63 ،172-33/1، 135-صفر و 75/4-10 (میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد. در نمونه‌ها رنگ سنتزی و مواد نگهدارنده (اسید بنزوئیک و سوربات) مورد بررسی قرار گرفت که در تمامی نمونه‌ها مقدار قابل تشخیصی گزارش نشد. نتایج نشان می‌دهد 9 نمونه از 10 نمونه تجاری در بیش از یک فاکتور با حدود تعریف شده در استاندارد اتحادیه اروپا برای آب لیمو تجاری مطابقت ندارند (به عبارتی 9 نمونه از نمونه‌های تجاری تقلبی می‌باشند) لذا پیشنهاد می‌گردد این پارامترها در تجدید نظر استاندارد ملی به‌منظور بهبود روش تشخیص آب لیمو تقلبی در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی:آب لیموترش ،اصالت‌سنجی، پروفایل قندها، پارامترهای شیمیایی

مقدمه

لیموترش منبع غنی ازفلاونوئیدها، اسید سیتریک و ویتامین ث است که این ترکیبات دارای خواصی درمانی و تغذیه‌ای است که سلامتی را ارتقا می‌دهد (Kuljarachanan*et al.*,2009). تولید مرکبات از جمله لیموترش به دلیل حساسیت محصول به دمای پایین محدود به مناطق گرمسیری و نیمه گرمسیری جهان می‌شود تولید سالیانه مرکبات 104 میلیون تن درسال است. اصلی‌ترین کشورهای تولیدکننده مرکبات برزیل، چین و هند می‌باشند (Agustí*et al.*,2014) کشور ایران با تولید بیش از 400 هزارتن لیموترش در سال رتبه ششم جهانی را در تولید لیموترش به‌خود اختصاص داده است که بیشترین سهم تولید مربوط به استان فارس می‌باشد.

اصالت و ایمنی مواد غذایی یکی از مسائل پر اهمیت هم برای تولیدکنندگان و هم مصرف‌کنندگان می‌باشد. مواد غذایی تولید شده می‌بایست مطابق با الزامات قانونی باشد تقلب در مواد غذایی از یک سو باعث اثرات منفی برروی تغذیه، سلامت و اقتصاد مصرف‌کنندگان دارد از سوی دیگر باعث برهم زدن تعادل در بازار مصرف شده که در نهایت منجر به تخریب اقتصاد منطقه خواهد شد. محصولات گران قیمت و محصولات تقلبی با هم ادغام شده و سود غیرمنصفانه‌ای از محصولات تقلبی با فریب دادن مصرف‌کننده به‌دست می‌آید (Tosun*et al.*, 2012). امروزه یکی از اصلی‌ترین مشکلات در تولید و بازار آب لیمو مربوط به تولید آبلیموی تقلبی در کشور است تقلب در تولید آب میوه یکی از مشکلات جهانی است که طی 30 سال گذشته تحقیقات زیادی در خصوص شناسایی انواع تقلبات در این صنعت صورت گرفته است. که از این تقلبات می‌توان رقیق کردن آب میوه با آب (Boland,1988)، اضافه کردن قند (Brause *et al.*,1987)، افزودن مواد اسیدی و آروما (Richard,1978; Benk,1976;)، مخلوط کردن با آب میوه‌های ارزان قیمت (Iranzo,1977) به عنوان مثال استفاده از آب میوه سیب در تهیه آب انگور اشاره کرد که جهت شناسایی این تقلبات بررسی فاکتورهای غیرآلی مثل اندازه‌گیری سدیم، پتاسیم، کلسیم و فسفر و فاکتورهای آلی مانند قندها و اسیدآمینه‌ها و اسیدهای آلی پیشنهاد شده است (Singhal*et al.*,1997). در سال 2014 محققین به‌منظور بررسی کیفیت و اصالت‌سنجی آب لیموی تولیدی در کشور اسپانیا و همچنین

1- مربی، گروه علوم و صنایع غذایی، پژوهشگاه استاندارد، سازمان ملی استاندارد، ایران.
(* - نویسنده مسئول: Email: z.alaei58@gmail.com)
DOI: 10.22067/ifstrj.v15i4.64465

بررسی ویژگی‌های آب لیمو تولید شده از دو واریته اصلی کشت شده در کشور اسپانیا از استاندارد ارائه شده توسط اتحادیه اروپا استفاده کردند (AIJN, 2013). در این تحقیق دو واریته اصلی کشت شده در کشور اسپانیا به همراه نمونه‌های تجاری تولیدی در این کشور با استاندارد ارایه شده توسط انجمن آب میوه و نکتار اتحادیه اروپا مورد مقایسه قرار گرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد آب لیمو تولید شده توسط تولیدکنندگان در این کشور از نظر کیفیت و اصالت با این استاندارد بین المللی مطابقت دارد (Lorente*et al*.,2014). هم راستا با این تحقیق در سال 2014 از روش‌های تکمیلی جهت شناسایی و تشخیص نوع اسید و منشاء قند در آب لیمو ترش تولیدی بر اساس روش‌های تعیین نسبت ایزوتوپی کربن و هیدروژن ارائه شدکه این روش‌ها به‌عنوان یک روش تکمیلی در کنار اندازه‌گیری ترکیبات آلی و غیرآلی آب میوه که توسط انجمن تولیدکنندگان آب میوه و نکتار اتحادیه اروپا پیشنهاد شده است (Guyon*et al*., 2014). در سال 2014 محققین در اسپانیا مجددا پارامترهای شیمیایی تعریف شده از طرف این انجمن جهت اصالت‌سنجی آب انار رابرای نمونه‌های تجاری تولید شده در این کشور مورد ارزیابی قرار دادند که نتایج بر روی 8 نمونه تجاری نشان داد حدود تعریف شده برای این پارامترهای شیمیایی مطابق با حدود به‌دست آمده برای نمونه‌های تجاری موجود در سطح بازار کشور اسپانیا می‌باشد (Vegara *et al*., 2014). این انجمن در سال 2016 آیین کار مرجع مربوط به آب لیموترشی را تدوین نموده است که با واریته‌های لیموترش کشت شده در کشور ایران (Persian lime) *Citrus Latifolia* مطابقت دارد (AIJN, 2016). از آنجایی که تاکنون مقایسه‌ای بین نمونه‌های تولیدی در کشور با این استاندارد صورت نگرفته است از طرفی تشخیص تقلبات در صنعت آب لیمو وشناسایی آب لیموی طبیعی از سنتزی یکی ازچالش‌های کشور است در این تحقیق به بررسی اصالت آب لیموهای تجاری تولیدی در سطح کشور بر اساس آیین کار مرجع انجمن تولید کنندگان آب میوه و نکتار اتحادیه اروپا پرداخته شده است همچنین ویژگی آب لیمو تازه به‌دست آمده از بخش خوراکی واریته‌های لیمو ترش کشت شده در کشور با این استاندارد بین‌المللی مورد مقایسه قرار خواهد گرفت .

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از 10 نمونه با نام‌های تجاری مختلف تولید شده در کشور از سطح بازار نمونه‌برداری شده است همچنین سه نمونه لیمو از واریته اصلی کشت شده در کشور از محل عرضه این محصول خریداری شده و مطابق با روش آبگیری در صنعت این نمونه‌های لیمو آبگیری شده است. تمامی آزمون‌ها با 2 تکرار بر روی نمونه‌های آب لیمو تجاری و نمونه‌های طبیعی صورت گرفت .

در این تحقیق روش‌های انجام آزمون استاندارد اتحادیه اروپا[2] و استانداردهای تدوین شده توسط فدراسیون بین‌المللی آب میوه[3] و روش‌های آزمون پیشنهاد شده در کدکس 257[4]برای اصالت‌سنجی آب میوه‌ها می‌باشد که شماره استانداردهای روش‌های آزمون به شرح ذیل می‌باشد:

اندازه‌گیری سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم با دستگاه جذب اتمی بر اساس روش استاندارد اتحادیه اروپا به شماره 1134:1994.

اندازه‌گیری قند گلوگز، فروکتوز و ساکاروز با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مجهز به دتکتور RI بر اساس روش استاندارد اتحادیه اروپابه شماره 12630:2000.

اندازه‌گیری مقدار فسفر کل با دستگاه اسپکتروفوتومتر بر اساس روش استاندارد اتحادیه اروپا به شماره 1136.

اندازه‌گیری اسیدیته فرار بر اساس روش استاندارد فدراسیون بین‌المللی آب میوه به شماره 5.

اندازه‌گیری عدد فرمالین بر اساس روش استاندارد فدراسیون بین‌المللی آب میوه به شماره 30.

اندازه‌گیری بریکس بر اساس روش استاندارد فدراسیون بین‌المللی آب میوه به شماره 8.

اندازه‌گیری وزن مخصوص بر اساس روش استاندارد فدراسیون بین‌المللی آب میوه به شماره 1.

هیدروکسی متیل فورفورال بر اساس روش استاندارد فدراسیون بین‌المللی آب میوه به شماره 69.

اندازه‌گیری عصاره بدون قند بر اساس روش ارائه شده در تحقیق ارائه شده بر روی انارمی‌باشد (Vegara *et al*., 2014). که عبارتند از:

قندها (گلوگز+ فروکتوز+ ساکارز)- مواد جامد محلول= عصاره بدون قند(گرم بر لیتر) (1)

اندازه‌گیری نگهدارنده‌ها سوربات و بنزوات با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا بر اساس روش استاندارد ملی به شماره 11130.

اندازه‌گیری رنگ مصنوعی به‌وسیله کروماتوگرافی لایه نازک بر اساس روش استاندارد ملی به شماره 2634.

اندازه‌گیری اتانول بر اساس روش استاندارد ملی به شماره 2685.

اندازه‌گیری فلزات سنگین به‌وسیله دستگاه جذب اتمی بر اساس روش استاندارد ملی به شماره 9265.

2 EN
3 IFU
4 CODEX257

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تمامی این ویژگی‌ها در دو تکرار مورد اندازه‌گیری قرار گرفته شده است و جهت محاسبه میانگین و انحراف استاندارد از نرم‌افزاراکسل استفاده شده است.

نتایج و بحث

پارامترهای کیفی مربوط به کیفیت آب لیموترش‌های تولیدی

نتایج بررسی پارامترهای بریکس، وزن مخصوص، اسیدیته، اتانول، فلزات سنگین و هیدروکسی متیل فورفورال که به‌عنوان فاکتورهای شیمیایی جهت بررسی کیفیت آب لیموترش می‌باشد در جدول 1 آورده شده است .بر اساس تحقیقات انجام شده توسط محققین مشخص شد بریکس که مواد جامد محلول در آب است را می‌تواند به‌عنوان فاکتوری در تشخیص قند افزوده به آب مرکبات به‌کار گرفت (Singhal*et al*,. 1997). همچنین محققین نشان دادند که بریکس و اسیدیته در کنار مقدار قند در نمونه می‌تواند به‌عنوان فاکتوری جهت تشخیص آب افزوده در آب میوه‌ها به‌کار گرفته شود (Iranzo*et al*,. 1977). بر اساس نتایج به‌دست آمده بریکس برای نمونه‌های تجاری بین9/26-6/62 می‌باشد که بر اساس استاندارد اتحادیه اروپا بریکس حداقل 7/5 برای آب لیموترش تازه و حداقل 9 برای آب لیموترش تهیه شده از کنسانتره می‌باشد که در بین این نمونه‌ها یک نمونه کمتر از حدود تعریف شده می‌باشد از طرفی با توجه به اینکه بر روی نمونه‌ها قید شده آب لیموترش تازه می‌باشد حداقل 7/5 به‌عنوان معیار پذیرش در نظر گرفته شده است. لذا نتایج نشان می‌دهد این نمونه با آب رقیق شده است. لازم به یادآوری است حدود تعریف شده توسط استاندارد اتحادیه اروپا برای تمامی پارامترها بر اساس کلیه واریته‌های کشت شده در سراسر دنیا تعیین شده است (AIJN, 2016).

وزن مخصوص اگرچه یک فاکتور کیفی می‌باشد اما محققین ثابت کردند این فاکتور می‌تواند جهت تشخیص آب افزوده در آب میوه‌های طبیعی استفاده شود و نسبت تغیرات وزن مخصوص به درصد رقیق‌سازی یک نسبت خطی است اما در صورتی که این نسبت از حالت خطی خارج شود نشانه این است که در تهیه آب میوه از سایر قسمت‌های میوه مثل پوست یا پالپ میوه استفاده شده است (Lovacheva*et al.*, 1974). در مورد وزن مخصوص حدود وزن مخصوص بین 1/040-1/030 می‌باشد که مقدار قابل قبول برای آب لیموترش تازه بر اساس استاندارد انجمن آب میوه و نکتار اتحادیه اروپا 1/0289 می‌باشد. لذا تمامی نمونه‌ها در حدود تعریف شده قرار می‌گیرند (AIJN, 2016).

اسید سیتریک مهمترین اسید در آب لیموترش است که اسیدیته، مقدار این اسید را در آب لیموترش نشان می‌دهد (AIJN, 2016). تحقیقات نشان می‌دهد این پارامتر نیز می‌تواند در تشخیص آب افزوده در کنار فاکتورهایی مثل مقدار قند و عصاره بدون نیتروژن به‌کار گرفته شود (Singhal *et al*,1997). همچنین قیمت آب لیموترش و کنسانتره آن بر اساس اسیدیته قابل تیتر تعیین می‌شود بنابراین یکی از تقلب می‌تواند افزودن اسید سیتریک باشد (Directive, 1995; Directive, 2001). بر اساس استاندارد اتحادیه اروپا حدود قابل قبول برای این پارامتر 67/6-55 گرم در لیتر بر حسب اسید سیتریک است که نتایج نشان می‌دهد کلیه نمونه‌ها در این حدود قرار می‌گیرند (AIJN, 2016).

در خصوص اسیدیته فرار و اتانول، ازآنجایی که در میوه سالم اسید استیک و اتانول وجود ندارد این دو فاکتور می‌تواند نشان‌دهنده فساد توسط باکتری‌های اپیفیتیک مثل مخمرها و اسید استیک باکتری‌ها باشد. لذا محققین نشان دادند مقدار کم این دو ترکیب می‌تواند نشان‌دهنده کیفیت خوب میوه استفاده شده در تهیه آب میوه باشد از طرفی نشانه روش فراری مناسب آب میوه است بدون اینکه طی فرآوری فرایند تخمیری بر روی آب میوه صورت گرفته باشد (Vegara *et al.*, 2014). مقدار اسیدیته فرار نمونه‌ها 0/3-0/1 و اتانول 0/15-0/08 می‌باشد.

فلزات سنگین موجود در کودهای شیمیایی و خاک‌های آلوده می‌تواند به میوه‌ها و سایر فرآورده‌های کشاورزی منتقل شود از میان فلزات سنگین تعدادی از آنها اثرات جدی برروی سلامت انسان دارند که این گروه می‌توان به آرسنیک، سرب، جیوه، کادمیوم و کروم اشاره کرد (Lorente *et al.*, 2014). لذا این فلزات در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته شد که نتایج در جدول 1 گزارش شده است نتایج نشان می دهد مقدار آنها برای همه نمونه‌ها کمتر از مقدار ماکزیمم تعیین شده می‌باشد.

هیدروکسی متیل فورفورال به‌طور معمول در آب لیمو تازه وجود ندارد اما طی نگهداری نمونه‌ها در اثر واکنش مایلارد،کاراملیزاسیون و در نهایت تجزیه ترکیبات حاصل از این دو واکنش به‌دست می‌آیند و فرایند حرارتی مقدار آن را تشدید می‌کند (Arena *et al.*,2005). مقدار هیدروکسی متیل فورفورال در تمام نمونه‌ها کمتر از حداکثر مقدار تعریف شده توسط اتحادیه اروپا قرار دارد (AIJN, 2016).

امروزه یکی از روش‌های نگهداری استفاده از نگهدارنده‌های شیمیایی است که در میان انواع این نگهدارنده‌ها بنزوئیک اسید و سوربیک اسید و نمک‌های این دو اسید به‌صورت گسترده‌ای در این خصوص کاربرد دارند. محققان در سال 2002 مقدار اسکوربیک اسید و بنزوئیک اسید را درنمونه‌های تجاری مثل نوشیدنی‌های غیرالکلی، آب میوه‌ها، مارگارین، ماست و پنیر بررسی کردند نتایج نشان می‌دهد که مقدار این نگهدارنده‌ها در کلیه نمونه‌های بررسی شده پایین‌تر از مقدار حداکثر مجاز استانداردهای کشور برزیل می‌باشد (Tfouni*et al.*,2002). مقدار مجاز این دو نگهدارنده بر اساس استاندارد JECFA به ازای هر کیلوگرم وزن بدن محاسبه شده است. در هر کشور بر این

اساس مقدار مجاز برای هر فرآورده مشخص شده است (WHO,1987) که بر اساس استاندارد ملی ایران استفاده از این دو نگهدارنده در آب میوه‌ها غیرمجاز می‌باشد. نتایج بررسی نشان می‌دهد کلیه نمونه‌ها فاقد این نگهدارنده می‌باشند.

جدول 1- پارامترهای شیمیایی لازم جهت ارزیابی کیفی آب لیمو

پارامترهای کیفی	واحد	میانگین ±انحراف استاندارد	محدوده نتایج	حدود قابل قبول بر اساس استاندارد اروپا
وزن مخصوص	-	1/033±0/0034	1/030-1/040	حداقل 1/0298
بریکس	°Brix	8/021±0/72	6/62-9/26	حداقل7/5
اسیدیته فرار	g/l	0/13±0/076	0/1-0/3	حداکثر0/4
اسیدیته	g/l	61/5±4/8	55-67/6	50-90
اتانل	g/l	0/12±0/026	0/08-0/15	حداکثر3
آرسنیک	mg/kg	<0/05		حداکثر0/1
سرب	mg/kg	<0/01		حداکثر0/05
جیوه	mg/kg	<0/01		حداکثر0/010
کادمیوم	mg/kg	<0/01		حداکثر0/020
هیدروکسی متیل فورفورال	mg/l	0/94±0/5	0-2	حداکثر20
روغن های فرار	mg/l	0/5±0/13	0/21-0/65	حد ماکزیمم تعریف نشده است به دلیل آنکه در تولید از کل میوه ممکن است استفاده شود
سوربیک اسید	mg/l	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص*	-
بنزوئیک اسید	mg/l	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص	-
انیدروسولفورو	mg/l	4/4±2/61	0/32-8/6	-
رنگ مصنوعی	mg/l	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص	-

سولفور دی‌اکسید، سولفیت‌ها و متا بی‌سولفیت‌ها نیز به‌عنوان یک افزودنی غذایی می‌باشند که جهت جلوگیری از فعالیت آنزیم‌ها و جلوگیری از قهوه‌ای شدن آنزیمی استفاده می‌شود (Paulo *et al.*,2011). نتایج بررسی‌ها در سال 2016 نشان می‌دهد مقدار انیدرو سولفور در فرآورده‌های استفاده شده کمتر از مقدار مجاز تعریف شده توسط استانداردها می‌باشد همچنین بررسی این افزودنی در کشور تایوان نشان می‌دهد از این افزودنی بیشتر در این کشور در تولید آب میوه‌ها و میوه‌های خشک استفاده می‌شود (Keng-Wen*et al.*, 2016). این ترکیبات در غلظت‌های بالا می‌تواند اثرات مضر بر سلامت انسان داشته باشند (Leclerq*et al.*, 2000). لذا مقدار این افزودنی در فرآورده‌های مختلف در بسیاری از کشورها به‌طور معمول کنترل می‌شود (Leclerq*et al.*, 2000; Paulo et al. *et al.*, 2011). بر اساس استاندارد ملی آب لیمو ترش مقدارحداکثر مجاز این افزودنی 10 میلی‌گرم در لیتر می‌باشد که بر اساس نتایج همه نمونه‌ها در محدود مجاز استاندارد می‌باشند.

از آنجایی که استفاده از رنگ‌های خوراکی اثراتی بر روی سلامت مصرف‌کننده به همراه داشته باشد مثل بروز بیش فعالی در کودکان لذا هر کشوری جهت استفاده از این رنگ‌ها استانداردهایی تعریف نموده‌اند (Scotter, 2015)، که در ایران بر اساس استاندارد ملی آب میوه‌ها استفاده از هرگونه رنگ خوراکی به‌عنوان افزودنی در این فرآورده غیرمجاز می‌باشد. بررسی این پارامتر در نمونه‌های تجاری نشان می‌دهد تمامی این نمونه‌ها فاقد رنگ افزوده می‌باشند.

پارامترهای شیمیایی مربوط به اصالت‌سنجی آب لیموترش‌های تولیدی

پارامترهای بررسی شده از این بخش شامل بررسی ترکیبات غیرآلی مثل سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم و فسفر می‌باشد، که نتایج به‌دست آمده برای این ترکیبات در جدول شماره 2 آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد از بین 10 نمونه تجاری 7 نمونه تجاری مقدار فسفر کمتر از حدود تعریف شده بود و فقط 3 نمونه تجاری و هر 3 نمونه طبیعی مطابق با استاندارد مربوطه می‌باشند. در مورد پتاسیم 5 نمونه از نمونه‌های تجاری در محدوده استاندارد نمی‌باشند و در مورد منیزیم همه نمونه‌های تجاری خارج از محدوده تعریف شده استاندارد می‌باشند و فقط یک نمونه تجاری و کل نمونه‌های طبیعی در محدوده قابل قبول

این فاکتور قرار دارند. در مورد کلسیم 3 نمونه از نمونه‌های تجاری خارج از محدود تعریف شده قرار گرفته‌اند. در مورد سدیم مقدار این عنصر در تمامی نمونه‌ها هم طبیعی و هم تجاری بالاتر از حد مجاز تعریف شده می‌باشد. که در سال 2016 مقدار گزارش شده برای سدیم نمونه‌ها طبیعی تولید شده در کشور اسپانیا نیز بالاتر از حد تعریف شده توسط استاندارد اتحادیه اروپا به‌دست آمد که علت آن را محققان آب و خاک مناطق کشت شده می‌دانند (Lorente*et al*.,2014). لذا پیشنهاد می‌شود که مقدار این فاکتور بالاتر از این مقدار در نظر گرفته شود از طرفی بین مقدار سدیم نمونه‌های طبیعی با نمونه‌های تجاری اختلاف زیادی مشاهده می‌شود که دلیل آن استفاده از متابی سولفیت سدیم جهت جلوگیری از قهوه‌ای شدن می‌باشد که باعث افزایش قابل ملاحظه در مقدار سدیم گزارش شده در نمونه‌های تجاری شده است (AFJA, 2009). تحقیقات توسط محققین در سال‌های مختلف نشان داد که مقدار مواد معدنی نشان‌دهنده محتوی آب میوه به‌کار رفته در تهیه این آب میوه می‌باشد به‌عنوان مثال محققان نشان دادند که اندازه‌گیری خاکستر، پتاسیم و فسفر می‌توانند درصد آب میوه به‌کار رفته در تولید آب میوه‌ها را تعیین کند. همچنین ثابت شد چون مقدار فسفر و خاکستر به منطقه جغرافیایی و خاک وابسته نمی‌باشند (Tikka *etal*.,1947). پس می‌توانند فاکتورهای خوبی جهت تفسیر آب اضافه شده در تهیه آب میوه‌ها باشند. محققین همچنین نشان دادند نسبت پتاسیم به کلسیم و نسبت پتاسیم به منیزیم را به‌عنوان یک شاخص جهت بررسی تقلبات آب میوه‌ها است. یا اینکه در سال 1981 ثابت شد مقدار پتاسیم، فسفات، عدد فرمالین می‌تواند به‌عنوان شاخص اندازه‌گیری محتوای میوه در آب میوه‌هایی که حداقل 6 درصد از میوه تشکیل شده‌اند در نظر گرفته شود (Singhal*et al*,1997). به عبارتی این پارامترها قادرند آب میوه‌هایی که حاوی فقط اسیدی کننده، طعم دهنده، مواد رنگی و شربت شکر باشند را مشخص کنند. همچنین با این فاکتورها می‌توان آب میوه‌هایی که 70-80 درصد محتوای میوه دارند را نیز شناسایی کنند (Vladimiorov,1972). لذا کم بود این فاکتورها در این 9 نمونه تجاری نشانه آب افزوده بالا در تهیه این نمونه‌ها است به‌عنوان مثال نمونه شماره یک که در تمامی فاکتورها اختلاف زیادی با حدود تعریف شده برای این فاکتورها دارد حاوی مقدار درصد آب بیشتری خواهد بود.

جدول 2- پارامترهای شیمیایی لازم جهت اصالت‌سنجی آب لیمو

	پارامترهای شیمیایی						
	خاکستر*	**سدیم***	**پتاسیم***	**منیزیم***	**کلسیم***	**فسفر کل***	**عددفرمالین**
حدود قابل قبول	**5-2/1**	**حداکثر 30**	**700-2100**	**60-120**	**45-200**	**60-160**	**5-26**
تجاری کد1	3/2±0/51	835±91	11/1±1/7	10±1/4	50±7	27/38±4/6	30±4/8
تجاری کد2	3/8±0/57	765±91	600±84	28/5±3/9	75/8±9/8	72±10/8	30±4/2
تجاری کد3	3/2±0/44	902±109	30/7±4/9	15±2/4	75/4±9/6	3/7±0/5	30±4/9
تجاری کد4	3/7±0/59	195±24	1325±198	12/5±1/7	34±4/6	10/88±1/7	28±4/1
تجاری کد5	3±0/42	907±88	<10	16/5±2/4	35±4/5	0±0/03	30±4/5
تجاری کد6	3/4±0/54	291±29	1350±202	39/2±5/6	142/1±20	26/33±4/1	30±4/7
تجاری کد7	3/7±0/51	280±36	1070±171	53±6/8	172±24	123±18	18±2/8
تجاری کد8	3/7±0/56	885±84	390±54	17/5±2/4	71/2±9/2	28/62±4/5	28±3/9
تجاری کد9	4/3±0/59	277±31	1120±156	68/5±8/3	130±19/5	135±20	20±3/2
تجاری کد10	3/7±0/51	735±84	745±104	14/5±2	33/1±4/3	0±0/02	30±4/6
طبیعی کد1	4/1±0/63	95±9/8	1079±161	69/7±9	89±13	95±13	18±2/9
طبیعی کد2	3/9±0/48	63±7	1051±147	75/4±10	76/3±10/5	112±17/7	19/5±3/2
طبیعی کد3	4/2±0/60	76±8/4	1079	72/2	133/5±18/5	85	18±3/0

* واحد اندازه‌گیری: میلی‌گرم بر لیتر

قندهای موجود در آب لیموترش طبیعی گلوگز، فرکتوز و ساکارز می‌باشند که بر اساس واریته‌های مختلف حدود مشخصی برای هر کدام از این قندها در آب لیموترش طبیعی تعریف شده است (AIJN, 2016). قندها به دلایل مختلفی مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. در سال 1988 ثابت کردند که اندازه‌گیری قندها در آب میوه‌ها می‌تواند در تشخیص تقلباتی مثل آب افزوده، شناسایی قند چغندری و شربت شکر کمک کنند. در سال 1993 محققان روش کروماتوگرافی مایع را جهت اندازه‌گیری قند افزوده تا مقدار یک درصد را پیشنهاد دادند و در سال 1992روش

اندازه‌گیری قند چغندری تا مقدار 6% در آب میوه را ارائه شد (Singhal*et al.*, 1997). همچنین دانشمندان نشان دادند که یکی از روش‌های ارزیابی تقلبات در آب میوه‌ها علاوه بر اندازه‌گیری قندها می‌تواند بررسی نسبت دو قند گلوگز به فروکتوز باشد زیرا ثابت شد نسبت هر قند به تنهایی به قند کل در آب میوه‌های طبیعی بسیار متغییر است اما نسبت گلوگز و فروکتوز نسبتا ثابت است به‌طوری که از این فاکتور می‌توان جهت بررسی قند افزوده استفاده کرد. از طرفی با تعیین نسبت دو قند گلوگز و فروکتوز علاوه بر تشخیص قند افزوده می‌تواند فساد میکروبی در نمونه‌ها را نیز بررسی کرد. در خصوص عصاره بدون قند تحقیقات نشان داد این فاکتور می‌تواند افزودن سایر قندها به آب میوه را تفسیر کند (AFJA, 2009). به‌عنوان مثال محققین ثابت کردند که مقدار گلوکز بالاو به تبع آن عصاره بدون قند بالا می‌تواند نشان‌دهنده اضافه کردن شربت گلوگزی باشد که به‌طور کامل هیدرولیز نشده است. از طرفی ثابت شد اگر به‌طور همزمان مقدار کلسیم بالا و فروکتوز در آب میوه پایین باشد می‌تواند به دلیل استفاده از مالتوز به‌عنوان شیرین‌کننده‌ها در آب میوه باشد (Niedmann,1976). لازم به یادآوری است که بررسی قند افزوده در انواع آب میوه‌ها از سال 2013 در استانداردهای اروپایی گنجانده شده است (Directive, 2012). لذا در کنار فاکتورهای غیرآلی بررسی قندهای گلوگز، فروکتوز، ساکارز و عصاره بدون قند به‌عنوان قسمتی از ترکیبات آلی آب لیمو ترش مورد ارزیابی قرار گرفته شده است که نتایج در جدول 3 نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهد فقط سه نمونه تجاری از نظر قند فروکتوز در محدود تعریف شده قرار ندارند از طرفی نسبت این دو قند فقط برای 3 نمونه تجاری و 3 نمونه طبیعی مطابق با استاندارد است و برای عصاره بدون قند 4 نمونه تجاری از حدود تعریف شده توسط انجمن آب میوه و نکتار اتحادیه اروپا پیروی نمی‌کنند (AIJN, 2016) .

جدول 3- ارزیابی مقدار قندهای گلوگز، فروکتوز و ساکارز درنمونه مورد آزمون جهت اصالت سنجی آب لیمو

	گلوگز	فروکتوز	نسبت گلوگز به فروکتوز	ساکارز	عصاره بدون قند
حدود قابل قبول	**1-15**	**1-15**	**0/85-1**	**حداکثر5**	**70-90**
تجاری کد1	12/7±1/3	9/58±1/1	1/3±0/03	0	61/72±3/39
تجاری کد2	2/9±0/3	2/62±0/3	1/1±0/013	0	78/57±0/58
تجاری کد3	1/48±0/2	0	-	0/96±0/13	77/89±0/46
تجاری کد4	2/4±0/28	0/13±0/01	18/2±1/43	4/14±0/53	72/6±2/1
تجاری کد5	7/3±0/9	7/2±0/86	1/0±0/001	3/49±0/51	61/43±1/6
تجاری کد6	3/47±0/4	0/71±0/08	4/8±0/02	4/18±0/6	75/8±2/8
تجاری کد7	3/96±0/5	3/62±0/43	1±0/01	0	77/2±0/89
تجاری کد8	10/3±1/2	9/5±1/1	1/1±0/01	0	66/3±1/7
تجاری کد9	10/69±1/8	9/81±1/5	1/0±0/01	0	73/2±3
تجاری کد10	9/04±1/3	8/67±0/95	1/1±0/08	4/65±0/65	59/95±2/5
طبیعی کد1	8/5±1	7/95±0/85	1/0±0/012	0	71/9±1/8
طبیعی کد2	10/41±1/5	9/63±1/1	1/0±0/02	3/49±0/48	72/4±2
طبیعی کد3	2/6±0/3	2/45±0/26	1/0±0/001	3/49±0/5	71/41±1/4

* واحد اندازه‌گیری: گرم بر لیتر

نتیجه‌گیری

در این تحقیق کلیه پارامترهای غیرآلی و بخشی از ترکیبات آلی تعریف شده جهت اصالت‌سنجی آب لیمو ترش توسط انجمن آب میوه و نکتار اتحادیه اروپا مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت نتایج نشان داد تمامی نمونه‌های تجاری به جز یک نمونه تجاری در بیش از یک فاکتور با این استاندارد مطابقت ندارند و از طرفی تمامی نمونه‌های طبیعی در تمامی این فاکتورها به‌جز سدیم با استاندارد اتحادیه اروپا مطابقت دارد. لذا پیشنهاد می‌شود این استاندارد به‌عنوان استاندارد مرجع ملی جهت بررسی اصالت آب لیموهای تولیدی در سطح کشور مورد استفاده قرار گیرد فقط در مورد فاکتور سدیم پیشنهاد می‌شود حدود تعریف شده برای این فاکتور افزایش یابد و یا مانند استاندارد استرالیا از استاندارد مربوطه حذف گردد.

منابع

استاندارد ملی ایران شماره 2685؛ آب میوه‌ها- روش‌های آزمون.
استاندارد ملی ایران شماره 9265؛ مواد غذایی- اندازه‌گیری سرب، کادمیوم، مس، آهن، روی- روش طیف‌سنجی جذب اتمی.

استاندارد ملی ایران شماره 2685؛ آب میوه‌ها– روش‌های آزمون..

استاندارد ملی ایران شماره 11130؛ مواد غذایی- اندازه‌گیری آسه سولفام-کا، آسپارتام و ساخارین به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا.

استاندارد ملی ایران شماره 2634؛ افزودنی‌های خوراکی مجاز- رنگ‌های مصنوعی در مواد خوراکی- شناسایی به روش کروماتوگرافی لایه نازک- روش آزمون.

AFJA (Australian Fruit Juice Association).(2009). Reference guideline for lemon.

Agustí, M., Mesejo, C., Reig, C., Martínez-Fuentes, A.(2014). Citrus production. Horticulture Plants for People and Places . vol. 1. Springer, Netherlands, pp. 159–195.

AIJN (Association of the Industry of Juices and Nectars of the European Union). (2016). Code of practice for evaluation of fruit and vegetable juices 6.26.Reference guideline for lime.

AIJN (Association of the Industry of Juices and Nectars of the European Union) .(2013). Code of practice for evaluation of fruit and vegetable juices 6.6. Reference guideline for lemon.

Arena, E., Fallico, B., &Maccarone, E. (2001). Thermal damage in blood orange juice: Kinetics of 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde formation. *International Journal of Food Science and Technology*, 36, 145–151.

Benk, E., (1976). *Minerulbrunnen*, 26(12):385-388.

Boland, EE. (1988). J*Assoc. 0ff; c.* Anal. *Chem.* 71(1):86-87

Brause, A., Doner, L. and Raterman, J.(1987). *Food Prod. Manag.* 109(8):20-21.

Cordella, C., Moussa, I., Martel, A. C., Sbirrazzuoli, N., &Cuvelier, L. L. (2002). Recentdevelopments in food characterization and adulteration detection: Technique –oriented perspectives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1751–1764.

Directive 01/112 (2001).European commission and council directive related to fruit juices and certains similar product intended for human consumption.

Directive 95/2/EC (1995).European parliament and council directive on food additives other than coulours and sweeteners.

Esteve, M. J., Frígola, A., Rodrigo, C., & Rodrigo, D. (2005). Effect of storage periodunder variable conditions on the chemical and physical composition and colour of Spanish refrigerated orange juices. *Food and Chemical Toxicology*, 43, 1413–1422.

European committee for standardization (1994).Fruit and vegetable juices - Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium content by atomic absorption spectrometry (AAS), EN 1134.

European committee for standardization (1994).Fruit and vegetable juices - Fruit and vegetable juices - Determination of phosphorus content - Spectrometric method, EN 1136.

European committee for standardization .(1999).Fruit and vegetable juices - Fruit and vegetable juices - Determination of glucose, fructose, sorbitol and sucrose contents - Method using high performance liquid chromatography, EN 12630.

Guyon, F., Auberger, P., Gaillard, L., Loublanches, C., Viateau, M., Sabathié, N., Salagoïty, M., Médina, B. (2014). $13_C/12_C$ isotope ratios organic acids, glucose and fructose determined by HPLC-co- IRMS for lemon juices authenticity, *Food Chemistry* 146, 36–40.

IFU (International Fruit and Vegetable Juice Association, (2005). IFU Methods of analysis, Determination of Formol Number, IFUMA30.

IFU (International Fruit and Vegetable Juice Association, (2005). IFU Methods of analysis, Determination of Relative Density (Pycnometer Method), IFUMA01.

IFU (International Fruit and Vegetable Juice Association, (2005). IFU Methods of analysis, Determination of Volatile Acids, IFUMA05.

IFU (International Fruit and Vegetable Juice Association), (2005). IFU Methods of analysis, Determination of Hydroxymethylfurfural (HPLC), IFUMA69.

IFU (International Fruit and Vegetable Juice Association), (2017). IFU Methods of analysis, Determination of Soluble Solids (Indirect Method by Refractometry), IFUMA08.

Iranzo, R.J. and Peres Toran, M.J. (1977). Relationship between the Brix of citrus juices and their soluble chemical components. *Proceedzngs of the Internatzonal Society of Crtrzculture*, pp 791-795 *(Food Sa. Technol. Abs.* 13:4H 737).

Iranzo, R.J., PerisToran, M.J. and Grima, R, (1977). *Essenze Derzvatz Agrumarz*, 47(4):485-490.

Kuljarachanan, T., Devahastin, S., Chiewchan, N. 2009. Evolution of antioxidant compounds in lime residues during drying, *Food Chemistry* 113, 944–949.

Lambert, G. F., Lasserre, A. A., Azzaro-Pantel, C., Miranda-Ackerman, M., Vázquez, R. P., Salazar, M. R. P. (2015). Behavior patterns related to the agricultural practices in the production of Persian lime (*Citrus latifoliatanaka*) in the seasonal orchard.*Computers and Electronics in Agriculture*, 116, 162–172.

Leclerq, C., Molinaro, M. G., Piccinelli, R., Baldini, M., Arcella, D., &Stacchini, P. (2000). Dietary intake exposure to sulphites in Italy – analytical determination of sulphite-containing foods and their combination into standard meals for adults and children. Food Additives and Contaminants, 17(12), 979–989.

Lorente, J.,Vegara, S., Martì, N., Ibarz, A., Coll, L., Hernández, J. (2014). Chemical guide parameters for Spanish lemon (Citrus limon (L.) Burm.) Juices, *Food Chemistry*, 162, 186–191.

Lovacheva, G.N. and Eliarova, TS. (1974). *VoprosyPitaniya*No. 5:79-80.

Niedmann, P.D. (1976a). *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm*. 4(5):132-135.

Paulo, R. M., Welliton, D. P., Letícia, A.F. N., Emy, T., Koiti, A.,Henrique E. T., Lúcio A., Marilene De V.C. P.(2011).Fast and reliable analyses of sulphite in fruit juices using a supramolecular amperometric detector encompassing in flow gas diffusion unit. *Food Chemistry*, 127:249–255.

Richard, J.P. (1978). Ann. *Nutricion Aliment.* 32(5): 1021-1033.

Sapers, G. M., (1993). Browning of foods – control by sulfites, antioxidants, and other means. *Food Technology*, 47(10), 75–84.

Scotter, M. (2015). Colour Additives for Foods and Beverages, *Wood head Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*: Number 279.

Singhal, R. S., Kulkarni, P. R., Rege, D. V. (1997). Handbook of indices of food quality and authenticity, Cambridge, England.Chaptre3:77-119.

Tikka, J. and Johansson, L, (1947). *ValtionTek. Tutkimuslaitos, Tiedoitus*No.51, 5 pp.

Tosun, M., & Keles, F. (2012). Testing methods for mulberry pekmez adulterated with different sugar syrups. *Academic Food Journal*, 10(1), 17–23.

Vegara, S., Martí , N., Lorente, J., Coll, L., Streitenberger, S., Valero, M., Saura , D. (2014). Chemical guide parameters for Punicagranatum cv. 'Mollar' fruit juices processed at industrial scale, *Food Chemistry* 147, 203–208.

Vladimirov, *G.* (1972). *Nauchni Trudove, Vissh Institut PO Khranitelnai Vkusova Promyshlennost* .19 (1):59-72.

Directive 12/112/EC. (2012). Council directive relating to fruit juices and certain similar products intended for human consumption.

Sofos, J. N. (1995). Antimicro bialagents. In J. A. Maga, & A. T. Tu (Eds), Food additive toxicology. New York: Marcel Dekker. PP. 501-529.

WHO, (1987).Principles for the safety assessment of food additives and contamination in food. *Environmental Health Criteria*, 70.

Keng-Wen, L., Dennis P.H.H., Hui-Ying, H., Chiu-Hua, W., Shih-Pei, N., Min-Pei, L.(2016). Food safety risk assessment for estimating dietary intake of sulfites in the Taiwanese population.*Toxicology Reports*. 3, 544-551

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 15, No. 4, Oct- Nov 2019, p. 497-506

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 15، شماره 4، مهر - آبان 1398، ص. 506-497

Evaluation of chemical parameters for authenticity of commercial lime juice

Z. Alaei Roozbahani*

Received: 2017.05.16
Accepted: 2018.01.10

Introduction: Citrus fruits are rich sources of dietary fibre and bioactive compounds, including vitamin C, phenolics and flavonoids, with potential health-promoting properties. Nowadays citrus production is the main activity of the producers of fruit trees in the world (104 million tons, 7.1 _ 106 ha) and the countries with higher production are Brazil, China, India, USA, Mexico and Spain, as well as many other tropical and subtropical regions in the world. The authenticity and safety of food is of great importance to both producers and consumers. Foods must be produced in accordance with legal requirements. Adulterated foods affect the consumer negatively in terms of nutrition, health and economics; they cause an imbalance in the domestic market and furthermore, they cause harm to regional economics. The expensive production and consumption of adulterated foods is widespread. Profit is gained with the adulterate, the consumer is deceived as well. The adulteration of citrus juice is a significant worldwide problem. Fruit juices may have undergone dilution with water (Boland, 1988**),** addition of sugar (Brause et *al.*, 1987**),** acidification and aroma intensification (Benk, 1976**;** Richard, 1978**).** Addition of foreign substances to the juices or addition of juices from other fruits are the other fraudulent practices (Iranzo, 1977). The AIJN, Association of the Industry of Juices and Nectars of the European Union (EU), has established reference guidelines for several fruit juices, including lime. The referred values in these guidelines are based on pure, authentic fruit juices obtained from the edible part of mature and sound fruits of different varieties and geographical origins obtained by mechanical processes. The characterisation of Iranian lime juices by measuring their physicochemical quality parameters is of special interest to contrast them with the actual international standards: Codex Alimentarius and AIJN Code of practices. It is also very useful to detect adulteration or dilution of juices and to distinguish these high-quality juices. The aim of this study was to contribute to the knowledge of commercial lime juice and pure lime juice characteristics, the obtained parameters will be compared with the international standards.

Material and methods: Ten samples of lime juice were obtained from different fruit juice factories in 2016. Three samples were prepared in laboratory by pressing fresh fruits. All samples were analyzed in duplicate .A panel of different analytical techniques established by IFU (International Federation of Fruit Juice Producers, Paris, France), codex and ISIRI were used for determination of physicochemical parameters, organic and mineral contents in lime juices.

Results and discussion : Parameters that characterize the absolute quality requirements**:**According to these results, relative density of the all lime juice samples varied between 1.030 and 1.040.in all lime juice samples tested, relative density was higher than 1.0298, the maximum prescribed value by AIJN (2016). Titratable acidity of juices typically varied between 50 and 90 g/L calculated as anhydrous citric acid. In all lime juice samples tested, titratable acidity was found to be acceptable. Ethanol and volatile acids are not present in sound fruits; they are indicators of spoilage by epiphytic microorganisms such as yeasts, acetic acid bacteria (AAB) and lactic acid bacteria (LAB). The small amounts detected can be taken as an indication of the processing of good quality and absence of fermentation processes in juice. The amounts detected in juices from all samples was lower than the maximum (universal) limit of 0.4 g/L. Heavy metal elements contained in fertilizer and contaminated soils are transmitted into fruits and other farm produces. Heavy metal contents detected in all samples by atomic absorption spectrometry (AAS) were acceptable. 5-Hydroxymetylfurfural (5-HMF) is practically not present in fresh fruit juice, but it is naturally generated during heating or storage processes in the Maillard reaction as well as sugar caramelization and degradation. Therefore, 5-HMF can be used as an indicator for excess heat treatment and deterioration. In all lime juice samples tested, concentration of 5-HMF was much lower than 20 mg/L, the maximum prescribed value by AIJN. Synthetic color and preservative material such as sorbic and benzoic acids were also carry out. Values were not obtained for these parameters. Criteria relevant to the evaluation of identity and authenticity: Analysis of proteins, formol index, calcium, magnesium, sodium, potassium, phosphorus and sucrose have indicated ash, mineral elements and protein and formol index to be useful parameters for detection of adulteration. Ash and phosphorus content are fairly independent of regional variation and soil and are a fair criterion of added water in berry and fruit juices. The ash that represents the total mineral content of lime juice was between 2.84 and 3.85 g/L. The concentration of various elements in the tested samples were, in decreasing order, potassium (10-1350 mg/L) > sodium (63-907mg/L) > calcium (34–172 mg/L) >phosphorous (0-123 mg/L)>magnesium (10-75 mg/L).Potassium

---

Lecturer, food engineering and technology, Standard Research Institute, Iranian National Standards Organization.
(* Corresponding author E-mail: z.alaei58@gmail.com)

typically is the main mineral in lime. The finding of 1350 mg/L is consistent with this knowledge. Also 9 commercial samples did not reach the limits proposed by AIJN for more than one of these elements. The formol number, or formol titration, is merely an index which reflects the amount of free amino acid. It varied between 18 and 30 mL NaOH 0.1 N/100 mL. A chemical matrix method which allows identification of several compounds such as L-malic acid, chlorogenic acid and the fructose/glucose ratio, sucrose, fructose ,glucose can detect adulteration in apple and orange juices such as dilution with water, and addition of sugar, high fructose corn syrup, beet sugar and spent process water. Glucose, fructose and sucrose were detected and quantified in all juices tested. The presence of sucrose, glucose and fructose in lime juices varied between 0.0 - 4.6 g/L,1.48-12.7 and 0-9.8 respectively. 4 commercial samples did not reach the limits proposed by AIJN for these sugars.

Keywords: Lime juice, Authenticity, sugar profile, chemical parameters,